STUDIEN ZUM ABLAUF DER SUBSTITUTION

BEITRAG ZUM SULFONYLPROBLEM

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
JOHANN WOLFGANG GOETHE - UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

Kennziffer D 30

vorgelegt von
H o r s t N i c k e l
aus Bad Vilbel

Frankfurt am Main
1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Im Gegensatz zur Hinsbergschen Auffassung reagieren Arylsulfochloride auch mit tertiären Aminen; im allgemeinen jedoch langsamer als mit primären oder sekundären. Bei der Umsetzung von Trimethylamin(T) mit Benzolsulfochlorid(S) bilden sich spontan über ein Addukt 1:1 Tetramethylammoniumchlorid u. NN-Dimethylbenzolsulfamid (Vgl. Jones u.Wahlen). Das T-S-Addukt ist nicht identisch mit dem Vorländerschen Salz aus wässriger T-Lösung und S. Für dieses wird die Struktur eines Trimethyl-benzolsulfonylmethylen-ammonium-salzes vermutet.- Benzolsulfanilid bildet mit S in Gegenwart von T oder Triäthylamin Bis-benzolsulfonyl-anilin(I), in Gegenwart von Aluminiumchlorid N-Benzolsulfonyl-p-amino-diphenylsulfon. Diese Verbindung ist auch durch Kochen von I mit Aluminiumchlorid zu erhalten. - Das T-S-Addukt ist eine lockere Verbindung, die thermisch leicht T abspaltet und gegenüber Jodionen sowie Thiophenol (wobei Diphenyldisulfon, Diphenyldisulfid und T-hydrochlorid entstehen) oxydierende Eigenschaften entfaltet. Aus Malonester und dem T-S-Addukt bildet sich unter bestimmten Bedingungen Benzolsulfonyl-malonester. Durch Säuren (HCl, BF_3) wird das Addukt in die Komponenten zerlegt. Auf Grund der Eigenschaften des Adduktes wird eine "Resonanz-Struktur" im Sinne R.Mullikens diskutiert.
Triäthylamin reagiert mit S unter Stickstoff sehr langsam, wobei sich ein salzartiger Niederschlag in Petroläther bildet; eine raschere Reaktion erfolgt in Anwesenheit von Sauerstoff (neben dem Hydrochlorid konnte hier das Hydrobenzolsulfonat isoliert werden).
Aus Tribenzylamin(Tb) und S in Aceton unter N_2 wurden Tb-hydrochlorid und Tb-Hydrosulfinat gewonnen. In Anwesenheit von O_2 in Petroläther konnten Tb-hydrochlorid, Tribenzylaminooxyd-hydrobenzolsulfonat und eine unbekannte Verbindung, die bei der sauren Hydrolyse Benzaldehyd ergab, herausgearbeitet werden.
Dimethylanilin wird durch S oxydativ entalkyliert. Es konnten bestimmt werden: 100% Chlorionen, 50% Benzolsulfonat-ionen, 25% N-Methyl-benzolsulfanilid und 22-24% p-Dimethylamino-diphenylsulfoxyd neben p-Dimethylamino-diphenylsulfid. Die naheliegende Annahme, dass sich das Sulfoxyd aus Dimethylanilin mit Benzolsulfinsäure bildet, wird durch die Umsetzung bestätigt. Daneben bilden sich aber p-Dimethylaminobenzyl-phenylsulfon(II) und Diphe-

nyldisulfid, ein Befund, der für eine oxydative Entalkylierung des Dimethylanilin durch Benzolsulfinsäure spricht. II entsteht ebenfalls leicht aus Oxymethylphenylsulfon III und Dimethylanilin.

Aus <u>Dimethyl-p-toluidin</u> u. S wurden nachgewiesen: 100 % ionogenes Chlor, etwa 40% Benzolsulfonat-ionen, N-Methylbenzolsulf-p-toluidid, 3-Methyl-6-dimethylamino-benzylphenylsulfon(IV), N-Methyl-N-methylenbenzolsulfonyl-p-toluidin(V) und eine dimere Base des Dimethyl-p-toluidin f.150/51°. IV kann auch aus Dimethyl-p-toluidin und III erhalten werden. Benzolsulfinsäure und Dimethyl-p-toluidin liefern neben IV, 3-Methyl-6-methylaminobenzyl-phenylsulfon, das sich mit S rasch zum N-Sulfonylderivat umsetzt (Beweis der sekundären Aminogruppe). Aus III und Monomethyl-p-toluidin entsteht V.

Aus <u>Dimethylmesidin</u> und S wird beim Kochen Formaldehyd freigemacht; in Tetrachlorkohlenstoff konnte vermutlich N-Methyl-N-methylen-mesidinium-chlorid isoliert werden.

<u>Tetramethyl-p-phenylendiamin</u>(VI) und S setzen sich zum Orthy-Benzolsulfonylderivat von VI und dem VI-di-hydrochlorid um; dabei ist die Radikalstufe von VI optisch nachweisbar.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Umsetzung von <u>Triphenylphosphin</u>(TPP) mit S (1:1) liefert ein Addukt; mit 2 Mol TPP können 25% Benzolsulfinsäure, mit 3 Mol TPP etwa 50% Thiophenol neben Diphenyldisulfid und TPP-oxyd nachgewiesen werden.

Mit einer Reihe von tertiären Aminen und S konnte die Polymerisation von Acrylnitril ausgelöst werden.

Die <u>polarographische Reduktion</u> von Arylsulfochloriden ergibt ein Halbstufenpotential von etwa-0, 1 Volt NCE, das von pH 1-7 konstant bleibt. Alkylsulfochloride besitzen ein negativeres Red.Potential als Arylderivate. Benzolsulfofluorid wird bei -1,57 V reduziert. - Benzolsulfamide, Benzolsulfosäureester weisen in 75%igem Dioxan mit 0,05 m Tetramethylammoniumchlorid H.St.Red.Pot. von über -2 Volt auf. In Methanol liegen die Stufen positiver.

Bei der <u>polarographischen Oxydation</u> zeigten Tetra- und Trimethyl-p-phenylendiamin, p-Methoxy- u. p-Amino-dimethylanilin, Tetramethylbenzidin, 1,1Bis-(p-dimethylaminophenyl)-äthylen sowie TPP und Triäthylphosphin monovalente Oxydationsstufen.

https://archive.org/details/IA41547420_0086

Die Untersuchungen liefern einen Beitrag zum <u>Sulfo</u>nyl- sowie Entalkylierungsproblem tertiärer Amine.

Lebenslauf

Am 19 August 192o wurde ich, Horst Nickel, in Kobulten, Kreis Ortelsburg (Ostpreussen), als Sohn des Kaufmanns Karl Nickel und seiner Ehefrau Martha, geb. Chittka, geboren. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule, dann die Oberschule für Jungen in Bischofsburg und Sensburg (Ostpreussen). Ostern 1939 machte ich Abitur. Nach abgeleisteter Arbeitsdienstzeit begann ich im Januar 194o das Chemiestudium an der Universität in Königsberg/Pr. Im dritten Trimester wurde ich zur Wehrmacht einberufen. Ich nahm am Russland-Feldzug teil und geriet nach Beendigung des Krieges in russische Gefangenschaft. Im Herbst 1949 wurde ich entlassen und nahm anschliessend das Studium an der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt/M. wieder auf. Das Vordiplomexamen bestand ich im Januar 1951, die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Mai 1953.

Die vorliegende Arbeit fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. L. H o r n e r im Chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe - Universität zu Frankfurt am Main an.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. L. Horner sage ich Dank für die Überlassung des Themas, für die wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie die materielle Unterstützung.

1. Referent: Prof.Dr.L.Horner
2. Referent: Prof.Dr.Th.Wieland

Tag der mündlichen Prüfung: 15. FEB. 1955

54/185 X